

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.07.2004

REC'D 16 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-319750
[ST. 10/C]: [JP 2003-319750]

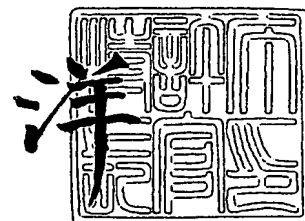
出 願 人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 HTK-779
【提出日】 平成15年 9月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02F
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
 【氏名】 山田 直毅
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
 【氏名】 斎藤 学
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
 【氏名】 田仲 裕之
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
 【氏名】 山崎 宏
【特許出願人】
 【識別番号】 000004455
 【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100083806
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 秀和
 【電話番号】 03-3504-3075
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068342
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 保男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100712
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087365
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗原 彰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100929
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 川又 澄雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095500
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】
【識別番号】 100101247
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 俊一
【選任した代理人】
【識別番号】 100098327
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 俊雄
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-275924
【出願日】 平成15年 7月17日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001982
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0302311

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

(a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 反応性モノマー、及び、(c) 光反応開始剤を含有し、かつ、配合される(c) 反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型反応性モノマーが占めることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

突起の表面形状が滑らかな曲面であり、かつ、突起の高さが $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、突起の高さの精度が $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 以下である液晶配向制御用突起を与える請求項1記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

支持体上に、請求項1又は2記載のネガ型感光性樹脂組成物を用いたネガ型感光性樹脂組成物層を有するネガ型感光性エレメント。

【請求項 4】

(I) 請求項1若しくは2記載のネガ型感光性樹脂組成物、又は、請求項3記載のネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に積層し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、

(II) 活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターンニングする工程、

(III) 現像により樹脂パターンを得る工程、及び、

(IV) 樹脂パターンを加熱する工程

を少なくとも含む曲面を有する突起の製造方法。

【請求項 5】

(I) 請求項1若しくは2記載のネガ型感光性樹脂組成物、又は、請求項3記載のネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に積層し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、

(II) 活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターンニングする工程、

(III) 現像により樹脂パターンを得る工程、及び、

(IV) 加熱により滑らかな曲面を有する突起を得る工程

を少なくとも含む液晶配向制御用突起の製造方法。

【請求項 6】

請求項5記載の製造方法により製造された液晶配向制御用突起。

【請求項 7】

請求項6記載の液晶配向制御用突起を有する基板。

【請求項 8】

請求項7記載の液晶配向制御用突起を有する基板を用いて成る液晶パネル。

【書類名】明細書

【発明の名称】ネガ型感光性樹脂組成物及びネガ型感光性エレメント

【技術分野】

【0001】

本発明は、ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性エレメント、及び、それらを用いた曲面を有する突起又は液晶配向制御用突起の製造方法、前記製造方法により得られる液晶配向制御用突起、前記液晶配向制御用突起を有する基板、並びに、前記基板を用いて成る液晶パネルに関する。

【背景技術】

【0002】

CRT (Cathode Ray Tube) に匹敵する画質を備え、かつ薄型、軽量という特徴を有する液晶表示装置 (以下LCDと略す) は、CRTの代替となる画像表示装置と目され、パーソナルコンピュータ等のOA機器向けをはじめ、テレビジョン向け等、多くの民生用機器・家電機器に組み込まれており、その市場は一層の拡大が期待されている。

【0003】

中でもTFT (Thin Film Transistor) 方式のLCD (以下TFT-LCDと略す) は、応答速度の速さから、特に10インチ以上の大画面型LCDの大部分を占めている。

【0004】

TFT-LCDは従来、ノーマリホワイトモードのTN (Twisted Nematic) 型LCDが一般的であった。しかし、このTN方式の欠点として、コントラスト、色再現性など、所望の表示特性が実現されるのは、観察者が画面を正面から視認する場合に限られる、即ち、視角が狭いこと (視角依存性) が挙げられる。そのため、特に個人での作業が多いOA機器向けには比較的早くからTN型TFT-LCDは採用されてきたが、複数人数が同一画面を見ること、即ち、視角が異なる複数人数が同時に視聴することが予想されるテレビジョン用途向けなどの家電機器への採用は遅れていた。

【0005】

また、TFT-LCDの別の方式として、液晶の垂直配向を用いるVA (Vertical Aligned) 方式が提案された。VA方式は、応答速度とコントラストに関してはTN方式より格段に優れるものの、視角依存性に関してはTN方式と同様の問題が残されていた。

【0006】

VA方式の視角依存性の解消手法として、MVA (Multi-domain Vertical Alignment) 方式が提案された (例えば、特許文献1、2参照)。この方式の特徴は、1対の基板の液晶層側にそれぞれ、電圧印加時の液晶の配向を制御する突起を設けることで視角依存性を低減する点である。

【0007】

MVA方式の応用によるTFT-LCDの視角依存性低減は、テレビジョン用途に代表される家電機器へのLCD搭載を容易にし、これにより、それまでのOA機器向けのみならず、家電機器向けとしてもCRTに代わる画像表示装置としてLCDが急速に普及することとなった。

【0008】

MVA方式を実現するための基板上の液晶配向制御用突起は、液状のポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成されるのが一般的である。即ち、基板上にポジ型感光性樹脂組成物をスピンコート法等のウェット工程を用いて積層し、フォトリソプロセスにて樹脂パターンを設け、続いて硬化処理を行うことで形成される。

【0009】

ウェット工程で液状の樹脂組成物を積層する方式は、積層する基板のサイズが大きくなるにつれ、様々な問題が生じている。特に膜厚均一性については、積層する基板の微弱な

ブレ、積層時の基板のわずかな歪み、積層時の周囲の気流などが原因で、同一基板内での膜厚バラツキが大きくなるという問題がある。樹脂組成物層の膜厚バラツキは、液晶配向制御用突起の高さのバラツキに繋がり、表示ムラの原因となる。また、ポジ型樹脂組成物は一般に液状であり、その使用・保存にあたっては取り扱いに不便であり、ウェット工程であることから基板上への樹脂組成物層の形成プロセスでは、樹脂組成物層とならずに廃棄されるレジストが少なくない。

【特許文献1】特許2947350号公報

【特許文献2】特開2000-193975号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、前記液状ポジ型感光性樹脂組成物における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は前記ポジ型感光性樹脂組成物で形成されるもの以上の精度を実現する液晶配向制御用突起が形成可能な、ネガ型感光性樹脂組成物を提供することを第1の目的とする。また、本発明は、転写法（ラミネート方式）に用いることが可能な、保存が容易で無駄なく使うことが可能であり、膜厚安定性に優れる、前記ネガ型感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメントを提供することを第2の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

このような目的を達成するために、本発明においては、（a）アルカリ可溶性樹脂、（b）反応性モノマー、（c）光反応開始剤を含有し、かつ、配合される反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型反応性モノマーが占めることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物を用いることとした。

【0012】

また本発明の、転写法（ラミネート方式）に用いることが可能な、保存が容易で無駄なく使うことが可能であり、膜厚安定性に優れるネガ型感光性エレメントとしては、支持体上に、前記ネガ型感光性樹脂組成物を用いたネガ型感光性樹脂組成物層を有する感光性エレメントを用いることとした。

【発明の効果】

【0013】

本発明において、配合される反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型反応性モノマーとすることにより、従来ポジ型感光性樹脂組成物のみで達成されていた液晶配向制御用突起の形成を、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて達成することが可能となる。また、前記ネガ型感光性樹脂組成物を用いて作製される液晶配向制御用突起は、厚さ精度に優れることから、ポジ型感光性樹脂組成物を用いた場合に比べ、より均一な液晶配向制御用突起を有する基板を得ることが可能であり、前記基板を用いた液晶パネルを歩留り良く製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の説明は主にTFT-LCDの構造を例とするが、本発明はTFT-LCDに限らず、単純マトリクス型LCDや、プラズマアドレス型のLCD等の、それぞれに電極を有する一対の基板間に液晶層を設け、それぞれの電極間に電圧を印加することで液晶の配列方向を制御して表示を行うLCDに適用可能であり、本発明の用途は特にTFT-LCDに限定されるものではない。

【0015】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、（a）アルカリ可溶性樹脂、（b）反応性モノマー、（c）光反応開始剤を含有し、かつ、配合される反応性モノマーの全質量部の内50%以上を単官能型反応性モノマーが占めることを特徴とする樹脂組成物である。

【0016】

本発明で用いる（a）アルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ性の現像液によって溶解

し、目的とする現像処理が遂行される程度に溶解性を有するものであれば特に制限はない。例えば(メタ)アクリル系樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、ノボラック樹脂、ポリエステル樹脂などを挙げることができる。このような(a)アルカリ可溶性樹脂のうち、特に好ましいものとしては、下記の単量体(1)と単量体(2)との共重合体を挙げることができる。

【0017】

単量体(1):カルボキシル基含有モノマー類

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなど。

【0018】

単量体(2):その他の共重合可能なモノマー類

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ラウリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル類;スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系モノマー類;ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類;ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ベンジル等のポリマー鎖の一方の末端に(メタ)アクリロイル基などの重合性不飽和基を有するマクロモノマー類: o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンなどのフェノール性水酸基含有モノマー類など。

【0019】

単量体(1)に由来する共重合成分の含有率は、好ましくは1~50質量%、特に好ましくは5~30質量%である。(a)アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量(Mw)」ともいう)として、5,000~5,000,000であることが好ましく、さらに好ましくは10,000~300,000とされる。(a)アルカリ可溶性樹脂の酸価としては、20~300(KOHmg/g)が好ましく、30~250(KOHmg/g)がより好ましく、50~150(KOHmg/g)が特に好ましい。前記酸価が20(KOHmg/g)未満ではアルカリ水溶液での現像が困難となり、また300(KOHmg/g)を超えると樹脂パターンの基板からの剥離が頻発する。

【0020】

本発明において、単量体(1)としては、(メタ)アクリル酸を用いることが好ましく、単量体(2)としては、(メタ)アクリル酸エステル類を用いることが好ましい。

【0021】

本発明で用いる(b)反応性モノマーとしては、配合される反応性モノマーの全質量部の内50%以上を単官能型反応性モノマー、即ち分子内にエチレン性不飽和結合を1つ有する反応性モノマー、が占めることを特徴とする。単官能型反応性モノマーとしては、ノニルフェニルポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル-o-フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル-o-フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル-o-フタレート等のフタル酸系化合物、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。本発明においては、滑らかな曲面を有する突起を実現できる単官能型反応性モノマーであれば、特に制限はないが、前記滑らかな曲面の実現のためには、フタル酸系化合物が好ましく用いられる。

【0022】

これらの単官能型反応性モノマーは、これ以外の多官能型反応性モノマー、即ち分子内

にエチレン性不飽和結合を2つ以上有する反応性モノマー、と併用してもよい。例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0023】

上記多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0024】

上記 α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

【0025】

上記ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、即ち、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられ、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業(株)製、製品名)として商業的に入手可能である。

【0026】

上記グリシジル基含有化合物 α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

【0027】

上記分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、 β 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンジイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、EOはエチレンオキシドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキシド基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキシドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキシド基のブロック構造を有する。

【0028】

これらの分子内にエチレン性不飽和結合を2つ以上有する反応性モノマーは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。本発明においては、滑らかな曲面を有する突起を実現できる多官能型反応性モノマーであれば、特に制限はないが、前記滑らかな曲面の実現のためには、ビスフェノールA(メタ)アクリレート系化合物が好ましく用いられる。

【0029】

配合される反応性モノマーとしては、単官能型反応性モノマーがその全質量部の50～90%を占めることが好ましく、60～85%を占めることがより好ましく、70～80%を占めることがさらに好ましい。90%以上を単官能型反応性モノマーが占めるとパターンの硬化が不十分となり、得られるパターンの厚さ精度が悪化する場合がある。

【0030】

本発明で用いる(c)光反応開始剤としては、例えばベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N, N', N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルリノフェニル)-ブタノン-1, 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1等の芳香族ケトン類、2-エチルチオキサントン、2-プロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-t-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン類、ベンジルメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体類、2-メルカプトベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール類、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物などが挙げられる。

【0031】

また、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体において、2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾールに置換した置換基は同一でも相違していてもよい。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸の組み合わせのように、チオキサントン系化合物と3級アミン化合物とを組み合わせてもよい。また、密着性及び感度の見地からは、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を用いることが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0032】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(a)アルカリ可溶性樹脂を65～80質量部、(b)反応性モノマーを20～35質量部含むことが好ましい。(a)アルカリ可溶性樹脂が65質量部未満では基板への密着性が低下する場合があります、80質量部を超えると滑らかな曲面を有する突起を安定して得ることが困難になる場合がある。

【0033】

本発明で用いる(c)光反応開始剤の使用量は、(a)および(b)の総量100質量部に対して、0.1～10質量部とすることが望ましい。この使用量が0.1質量部未満では、光感度が低い傾向があり、10質量部を超えると、耐熱性が低下する傾向がある。

【0034】

また、本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物には、上記成分の他、染料、発色剤、可塑剤、顔料、重合禁止剤、表面改質剤、安定剤、密着性付与剤、熱硬化剤等を必要に応じて添加することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0035】

さらに、本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物には、必要に応じて溶剤に溶解して用いることも出来る。前記溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、酢酸エチル、乳酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用されるが、樹脂組成物層形成時の乾燥の容易さの見地から、アセトン、メチルエチルケトン、トルエンが好ましい。

【0036】

本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物層の厚さは、最終的に目的とする高さの突起が得られる厚さとすれば良く、1~15 μm とすることが好ましく、2~12 μm とすることがより好ましく、3~9 μm とすることが特に好ましい。

【0037】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物によれば、耐熱性、耐薬品性を有し、突起の表面形状が滑らかな曲面であり、かつ、その突起の高さが0.5~5 μm であり、突起の高さの精度が $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 以下である液晶配向制御用突起を得ることが可能である。また、本発明において突起の高さとは、基板上の突起の頂点の、基板からの高さをいい、突起の高さの精度とは、得られる個々の突起の高さの、同一基板内におけるばらつきの範囲の幅をいう。

【0038】

本発明におけるネガ型感光性エレメントは、適切な支持体に前記ネガ型感光性樹脂組成物を積層することで得られる。支持体としては、特に制限無く公知のものを使用することができるが、基板上に前記ネガ型感光性エレメントを密着するように積層する点、及び前記ネガ型感光性エレメントを貼り付け、活性光線によるパターンニングを行った後、剥離する点で特に好適であるという理由から、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル等を材質とした厚さ5~100 μm 程度のフィルムが好ましい。また、前記ネガ型感光性エレメントの上には、さらにカバーフィルムが積層されていてもよい。そのようなカバーフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等からなる厚さ5~100 μm 程度のフィルムが挙げられ、本発明のネガ型感光性エレメントはロール状に巻いて保管することができる。

【0039】

本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物の積層方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、ドクターブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ロールコーティング法、スクリーンコーティング法、スピナーコーティング法、インクジェットコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、グラビアコーティング法、カーテンコーティング法等が挙げられる。乾燥温度は、60~130℃とすることが好ましく、乾燥時間は、1分~1時間とすることが好ましい。

【0040】

本発明においては、(I)ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に積層(塗布)、又は、ネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に積層(ラミネート)し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、(II)活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターンニングする工程、(III)現像により樹脂パターンを得る工程、及び、(IV)樹脂パターンを加熱する工程を少なくとも行うことによって、曲面を有する突起を製造することができる。

【0041】

また、同様に、本発明の液晶配向制御用突起は、(I) ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に積層（塗布）、又は、ネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に密着するように積層（ラミネート）し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、(II) 活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターンニングする工程、(III) 現像により、前記樹脂組成物層の活性光線が照射されていない部分を選択的に除去して前記樹脂組成物からなるパターンを形成する工程、及び、(IV) 加熱により滑らかな曲面を有する突起を得る工程を少なくとも行うことによって製造できる。

【0042】

現像は、アルカリ性水溶液を用いて、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等の公知の方法により行われる。必要に応じて2種以上の現像方法を併用してもよい。アルカリ性水溶液としては、たとえば、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液が用いられる。アルカリ性水溶液のpHは、9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、ネガ型感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を混入させてもよい。

【0043】

加熱温度は200～300℃が好ましく、230～280℃がより好ましく、250～260℃がさらに好ましい。加熱時間は0.5時間以上が好ましく、0.5～5時間がより好ましく、1～2時間がさらに好ましい。なお、本発明における活性光線としては、公知の活性光源が使用でき、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等が挙げられ、紫外線等の活性光線を有効に放射するものであれば特に制限されない。この時の活性光線の照射量は、通常、 $10 \sim 1 \times 10^4 \text{ mJ/cm}^2$ であり、照射の際に、加熱を伴うこともできる。この活性光線照射量が、 10 mJ/cm^2 未満では、効果が不十分となる傾向があり、 $1 \times 10^4 \text{ mJ/cm}^2$ を超えると、感光性樹脂層が変色する傾向がある。

【0044】

ネガ型感光性樹脂組成物層を形成する基板としては、画像の表示に適する良好な可視光の透過率を示す透明基板が挙げられる。前記透明基板としては、ガラス板、合成樹脂板等の、厚さ0.1～5mm程度の基板に、液晶駆動用の電極が形成されたもの等が挙げられる。液晶駆動用の電極としては、ITO（酸化インジウム錫）電極等が挙げられる。

【0045】

基板上に、本発明におけるネガ型感光性エレメントを密着するように積層する（ラミネート）方法としては、エレメントがカバーフィルムを有しているときは、それを剥離除去しながら、ラミネータ等により圧着することによって行うことができる。この場合の積層ロールの圧着圧力は、線圧で、 $50 \sim 1 \times 10^5 \text{ N/m}$ とすることが好ましく、 $2.5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4 \text{ N/m}$ とすることがより好ましく、 $5 \times 10^2 \sim 4 \times 10^4 \text{ N/m}$ とすることが特に好ましい。この圧着圧力が、 50 N/m 未満では、十分に密着できない傾向があり、 $1 \times 10^5 \text{ N/m}$ を超えると、感光性エレメントがエッジフュージョンを起こす傾向がある。また、積層温度は、100～160℃が好ましく、110～130℃がより好ましい。

【0046】

本発明における液晶配向制御用突起を有する基板は、前記基板上に、前記製造工程に従いパターンニング及び硬化処理されたネガ型感光性樹脂組成物からなる前記液晶配向制御用突起を形成することで行われる。

【0047】

本発明における液晶制御用突起を有する基板を用いた液晶パネルは、前記液晶制御用突起を有する基板2枚か又は前記液晶制御用突起を有する基板1枚と、別途製造される基板とを、適切な空間を設けて貼り合わせ、その空間に液晶を注入した後、前記空間を封止剤等により密閉することで行われる。前記液晶パネルには、液晶駆動の為、適宜ドライバICなどとの配線が敷設される。

【実施例】

【0048】

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0049】

(実施例1)

〔反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型反応性モノマーが占めるネガ型感光性樹脂組成物〕

表1に示す組成のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、スピンコーティング法を用いてガラス基板(3cm×3cm、厚さ0.5mm)上に塗布し、110℃の熱風対流式乾燥機で3分間乾燥して、ネガ型感光性樹脂組成物層(厚さ4μm)を形成し、ガラス基板、ネガ型感光性樹脂組成物層が積層した積層体を作製した(図1)。前記積層基板上、ネガ型感光性樹脂組成物層の側に、100μmの空間を挟みフォトマスクを設置し、これにフォトマスクの側から3kW超高压水銀灯(HMW-590、株式会社オーク製作所製)で100mJ/cm²の紫外線を照射した(図2)。紫外線露光後、積層体を炭酸カリウム0.5wt%及び界面活性剤0.5wt%含有する現像液を用いてスプレー現像を行い、所望の樹脂パターン有する基板を得た。前記樹脂パターンは、断面が矩形であったが、前記基板を250℃、1時間加熱し、硬化させたところ、所望の表面が滑らかな曲面の液晶配向制御用突起を有する基板が得られた(図3、表2)。

【0050】

(実施例2)

50μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)上に、実施例1のネガ型感光性樹脂組成物を、ダイコーティング法を用いて乾燥時膜厚が4μmとなるように塗布し、110℃の熱風対流式乾燥機で3分間乾燥した後、さらにカバーフィルムとして30μmの厚さのポリプロピレンフィルムで被覆して、ネガ型感光性エレメントを作成した。得られたネガ型感光性エレメントのポリプロピレンフィルムを剥離しながらガラス基板(3cm×3cm、厚さ0.5mm)の上にネガ型感光性樹脂組成物層を、ロール温度130℃、ロール線圧1500N/m、速度1.0m/minの条件で密着するように貼り付け(ラミネート)して、ガラス基板、ネガ型感光性樹脂組成物層、支持体が積層した基板を作製した。前記基板の支持体を剥離し、実施例1と同様の手法で露光、現像及び硬化を行い、液晶配向制御用突起を得た(表2)。

【0051】

(比較例1)

〔反応性モノマーの全質量部の単官能型反応性モノマーが締める割合が50%未満のネガ型感光性樹脂組成物〕

表1に示す組成のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、スピンコーティング法を用いてガラス基板(3cm×3cm、厚さ0.5mm)上に塗布し、前記ネガ型感光性樹脂組成物層(厚さ4μm)を形成し、ガラス基板、ネガ型感光性樹脂組成物層が積層した積層体を作製した。前記積層基板上、ネガ型感光性樹脂組成物層の側に、100μmの空間を挟みフォトマスクを設置し、これにフォトマスクの側から3kW超高压水銀灯(HMW-590、株式会社オーク製作所製)で300mJ/cm²の紫外線を照射した。紫外線露光後、積層体を炭酸カリウム0.5wt%及び界面活性剤0.5wt%含有する現像液を用いてスプレー現像を行い、所望の樹脂パターン有する基板を得た。前記樹脂パターンは、断面が矩形であったが、前記基板を250℃、1時間加熱し、硬化させた後のパターンを観察したところ、樹脂パターンは矩形であり、所望の表面が滑らかな曲面の液晶配向制御用突起を有する基板は得られなかった(表2)。

【0052】

(比較例2)

ポジ型液状レジストを、スピンコーティング法を用いてガラス基板(3cm×3cm、厚さ0.5mm)上に塗布し、前記ポジ型感光性樹脂組成物層(厚さ4μm)を形成し、ガラス基板、ポジ型感光性樹脂組成物層が積層した積層体を作製した。実施例1及び2と

同等の寸法の樹脂パターンが得られるフォトリソマスクを用いて、実施例1と同様の手法で露光した。露光後、0.5% TMAH水溶液を用いて現像を行い、所望の樹脂パターンを有する基板を得た。前記樹脂パターンを有する基板を220℃、1時間加熱し、樹脂パターンを硬化させ、表面が滑らかな曲面の液晶配向制御用突起を有する基板を得たが、厚さの精度が実施例1及び2よりも低かった(表2)。

【0053】

＜パターンの耐熱性評価＞

実施例1、2及び比較例2で得られた液晶配向制御用突起を有する基板を、それぞれ250℃、1時間加熱した。室温まで冷却した後、突起の形状を観察し厚さを測定したところ、いずれの液晶配向制御用突起も加熱前から変化していなかった(表2)。

【0054】

＜パターンの耐薬品性評価＞

実施例1、2及び比較例2で得られた液晶配向制御用突起を有する基板を、25℃純水中30分、50℃純水中30分、25℃イソプロピルアルコール中30分及び25℃N-メチルピロリドン中5分の内、いずれかの条件でそれぞれ放置し、引き上げて乾燥した後、突起の形状を観察し厚さを測定したところ、いずれの液晶配向制御用突起も薬品に浸漬する前から変化していなかった(表2)。

【0055】

なお、表2中、○は耐熱性又は耐薬品性試験の評価の結果、突起形状及び厚さに変化が見られなかったことを示す。

【0056】

上記したように、配合される反応性モノマーの全質量部における単官能型反応性モノマーの占める割合が50%未満である比較例1では、硬化処理後の形状が矩形であり、滑らかな曲面は実現せず、また、ポジ型レジストを用いた比較例2では、液晶配向制御用突起の厚さ精度が目標の $\pm 0.1 \mu\text{m}$ を達成できなかった。

【0057】

実施例1と2を比較すると、液状のネガ型感光性樹脂組成物をスピンコーティング法を用いてガラス基板上に樹脂組成物層を形成した実施例1よりも、フィルム状のネガ型感光性エレメントを用いてガラス基板上に樹脂組成物層を形成した実施例2の方が、液晶配向制御用突起の厚さ精度が高く、膜厚安定性が良好であった。

【表 1】

表 1. ネガ型感光性樹脂組成物の配合量

項目	材料	実施例 1	比較例 1
(a) アルカリ可溶性樹脂	メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル/メタクリル酸ベンジル=75/15/10共重合体	70 (固形分)	同左
(b) 反応性モノマ	ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジメタクリレート	8	22
	β -ヒドロキシエチル- β' -アクリロイルオキシ- α -フタレート	22	8
(c) 光反応開始剤	2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体	3.52	同左
	N, N, N', N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.3	同左
	2-メルカプトベンゾイミダゾール	1.17	同左
添加剤	SZ6030 (カップリング剤、東レダウコーニングシリコン(株))	3	同左
	SH-30PA (レベリング剤、東レダウコーニングシリコン(株)製)	0.14	同左
溶剤	メチルエチルケトン	56	同左

【表 2】

表 2. パターニング結果と液晶配向制御用突起の耐熱性及び耐薬品性

項目		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
現像後	パターン形状	矩形	矩形	矩形	矩形
加熱処理後	パターン形状	曲面	曲面	矩形	曲面
	パターン高さ (μm)	1.3	1.3	—	1.3
	パターン精度 (μm)	± 0.1	± 0.05	—	± 0.2
耐熱性	250℃、1時間	○	○	—	○
耐薬品性	水 (25℃、30分)	○	○	—	○
	水 (50℃、30分)	○	○	—	○
	イソプロピルアルコール (25℃、30分)	○	○	—	○
	N-メチルピロリドン (25℃、5分)	○	○	—	○

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、液晶配向制御用突起の形成に好適に用いられる。本発明の液晶配向制御用突起は、高さ精度に優れることから、ポジ型感光性樹脂組成物を用いた場合に比べ、より均一な液晶配向制御用突起を有する基板を得ることが可能であり、前記基板を用いた液晶パネルを歩留り良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明のネガ型感光性樹脂組成物をガラス基板上に積層し、 $100\mu\text{m}$ の空間を挟みフォトリソマスクを設置した状態の概念図である。

【図2】本発明のネガ型感光性樹脂組成物を露光、アルカリ現像した後のガラス基板と、前記ガラス基板上に得られた樹脂パターンの概念図である。

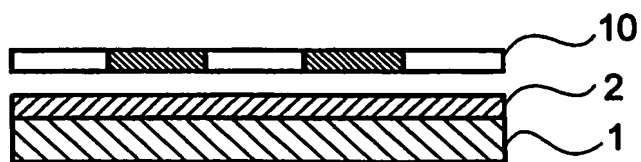
【図3】本発明の液晶配向制御用突起を有するガラス基板の概念図である。

【符号の説明】

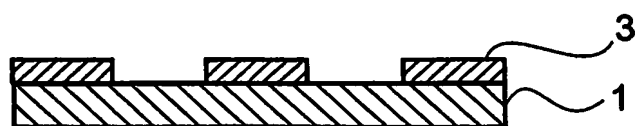
【0060】

- 1 ガラス基板
- 2 ネガ型感光性樹脂組成物層
- 3 ネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成された樹脂パターン
- 4 液晶配向制御用突起
- 10 フォトリソマスク

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 ポジ型感光性樹脂組成物で形成されるもの以上の精度を実現する液晶配向制御用突起が形成可能な、ネガ型感光性樹脂組成物、及び、転写法（ラミネート方式）に用いることが可能な、保存が容易で無駄なく使うことが可能であり、膜厚安定性に優れる、前記ネガ型感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメントを提供すること。

【解決手段】 （a）アルカリ可溶性樹脂、（b）反応性モノマー、及び、（c）光反応開始剤を含有し、かつ、配合される（c）反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型反応性モノマーが占めることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物、及び、支持体上に、前記ネガ型感光性樹脂組成物を用いたネガ型感光性樹脂組成物層を有するネガ型感光性エレメント。

【選択図】 図3

特願 2 0 0 3 - 3 1 9 7 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社